This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Àn		
		•
		,

Process for use in foundry practice

Patent number:

EP0968776

Publication date:

2000-01-05

Inventor:

WILKENING CHRISTIAN (DE); LANGER HANS (DE);

WENDT FLORIAN (DE); KELLER PETER (DE)

Applicant:

EOS ELECTRO OPTICAL SYST (DE)

Classification:

- international:

B22C1/00; B22C7/02; B22C9/02

- european:

B22C1/00

Application number: EP19990115839 19950524

Priority number(s): DE19944418466 19940527; DE19944440397 19941111;

EP19950922482 19950524

Also published as:

EP0968776 (B1)

Cited documents:

DE4305201

US5296062 EP0393676

US4844144

WO9319019

Abstract of EP0968776

Process for the rapid mfr. of sand moulds and cores for use in foundries comprises: (i) forming the mould and/or core using stepwise structure; (ii) computer-controlled selective heating a thin, planar moulding material layer using laser, (iii) repeating the selective radiating process for each freshly applied moulding material layer. The moulding material consists of: (a) a powdered, granular moulding base material from round, irregular moulded or angular splintery particles; and (b) a warm or hot hardenable binder. Component (a) is enclosed by component (b), or components (a) and (b) are mixed, and component (a) remains chemically inert during the above prodn. process.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

		•			
	ş-				
	As a second seco				
•					



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



EP 0 968 776 A1 (11)

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(21) Anmeldenummer: 99115839.5

(22) Anmeldetag: 24.05.1995

(51) Int. Cl.7: **B22C 1/00**, B22C 7/02, B22C 9/02

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE DK ES FR GB GRIE IT LI LUMC NL PT SE

(30) Priorität: 27.05.1994 DE 4418466 11.11.1994 DE 4440397

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ: 95922482.5 / 0 711 213

(71) Anmelder: **EOS GMbH ELECTRO OPTICAL SYSTEMS** 82152 Planegg (DE)

(72) Erfinder: Wendt, Florian 04277 Leipzig (DE) · Langer, Hans 82166 Gräfelfing (DE)

· Wilkening, Christian 86911 Diessen (DE)

· Keller, Peter 82152 Martinsried (DE)

(74) Vertreter:

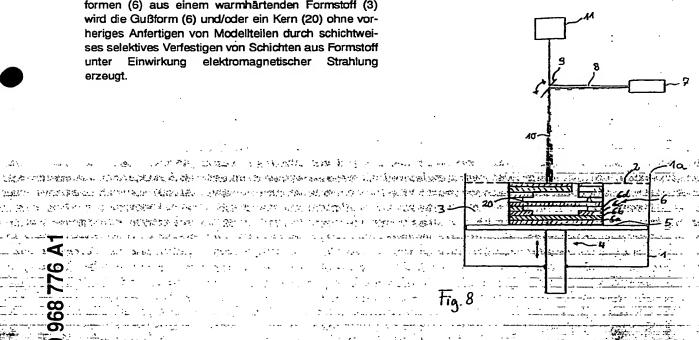
Prüfer, Lutz H., Dipl.-Phys. et al PRÜFER & PARTNER GbR, Patentanwälte, Harthauser Strasse 25d 81545 München (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 11.08.1999 als Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54)Verfahren für den Einsatz in der Giessereitechnik

Bei einem Verfahren zum Herstellen von Gußformen (6) aus einem warmhärtenden Formstoff (3) wird die Gußform (6) und/oder ein Kern (20) ohne vorheriges Anfertigen von Modellteilen durch schichtweises selektives Verfestigen von Schichten aus Formstoff unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung erzeugt.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die schnelle Herstellung von verlorenen Formen und Kernen für den Gießereieinsatz ohne die Verwendung von. 5 Urformwerkzeugen.

1

[0002] Es sind Verfahren für die schnelle Herstellung von dreidimensionalen, geometrisch komplizierten, auch mit Hinterschneidungen versehenen und genauen Objekten bekannt, die ohne Urformwerkzeuge, d.h. ohne die bereits körperlich vorhandene äußere und innere Form der Objekte als Positiv- oder Negativmodell sowie auch ohne Zerspanungs- und Abtragvorgänge arbeiten und die gewünschten Objekte direkt aus der computerinternen, dreidimensionalen Darstellung der Geometrie generieren, wobei als Ausgangsstoffe feste, pulverförmige oder flüssige Grundmaterialien dienen. Diese Verfahren sind als generative Fertigungsverfahren, Rapid Prototyping RP, Solid Freeform Manufacturing SFM oder Fast Free Form Fabrication FFFF bekannt (Technische Rundschau 83(1991)20,S.36-43 und 44, S.58-61, Ma-terials World Dec. 1993, S.656-658, modern casting Oct.1993, S.25-27). Das bekannteste dieser Verfahren ist die Stereolithographie (Konstruieren+Gießen 17(1992)4,S.13-19, Technische Rund-82(1991)11,S.40/41, Automobil-Produktion schau Laser-Praxis Mai Aug. 1992, S. 102/104, 1992, S.LS58/LS59).

Mit diesen Verfahren können Prototypen, Musterteile, usw. aus verschiedenen Kunststoffen, beschichtetem Papier sowie aus Wachs hergestellt werden. Verschiedene Materialien sind geeignet, die aus ihnen hergestellten Objekte als verlorene Modelle im Feingußverfahren zu verwenden, so daß in der Folge auch Gußteile im Feingußverfahren ohne Urformwerkzeug hergestellt werden können. Weiterhin ist bekannt, daß durch das Verfahren des Selective Laser Sintering SLS auch metallische und keramische Objekte direkt ohne Urformwerkzeuge hergestellt werden können (Int.J.of Powder Metallurgy 28(1992)4,S. 369-381, Metallurgical Transactions A 24/1993, S.757-759).

Ein unter dem Namen Selektive Laser Sin-[0004] tering bekanntes Verfahren ist aus der DE 43 00 478 C1 bekannt. Mit diesem Verfahren können dreidimensio-. Problem - Regionale Objekte durch aufeinanderfolgendes Verfestigen

> sche Bindung, d.h. also chemische Reaktion zwischen Binder hergestellt wird Es kommt dabei den Bestandteilen des Pulvers, hergestellt. während der Belichtung des Materials in der Selective

[0006] Bekannt ist die Verwendung von Tonerde in Verbindung mit Ammonium-Dihydrogenphosphat oder Fluorphosphatolas-Pulver als Binder, wobei die jeweils verwendete der beiden letzteren Substanzen durch Laserstrahlung in eine Glasphase aufgeschmolzen wird, die körnige Tonerde infiltriert und durch Erstarrung die Bindung mit einer bestimmten Grünfestigkeit herstellt. Danach wird der entstandene Körper außerhalb der Selective Laser Sintering-Anlage für mehrere Stunden einer Temperatur von über 800 Grad Celsius ausgesetzt, wodurch die beiden Komponenten endgültig zu einer keramischen Bindung hoher Dichte, Festigkeit, Härte und Schmelztemperatur reagieren (Brennprozeß, Firing). Die beiden Komponenten können dabei miteinander gemischt sein (Fig.1), oder eine Komponente ist mit der anderen umhüllt (Fig.2); wobei in jedem Fall nach dem Brennprozeß ein keramisch gebundener Körper (Fig.3) entsteht. Typisch für alle bisher bekannten Ausführungsformen dieses Prozessen ist die Einbeziehung der in der Selective Laser Sintering-Maschine zunächst nicht aufgeschmolzenen Komponente A in die beim Brennprozeß ablaufende chemische Reaktion, in deren Ergebnis der keramische Körper C entsteht. Weiterhin typisch sind die hierfür benötigten hohen Tempelangen Brennzeiten raturen und vorgeschlagene Verwendung des entstandenen keramischen Körpers als Formschale oder Kern für den Feingießprozeß. Ebenso wird bei Verwendung anderer Materialien ein gleichartiges keramisches Teil erzeugt. (3rd.Int.Conf.on Rapid Prototyping at the University of Dayton, Conf. Proceedings, Dayton, Ohio, 1992.S.73-77; Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings, University of Texas at Austin, Texas, 1991, S. 195-205, 205-212, u. 1992, S. 44-53, 63-71, 124-130,141-146; US-Patents No.5.156.697,5.147.587, 4.944.817, Europa-Patentanmeldung Nr.0.416.852.A2). Auf die gebräuchlichste Anwendung der Methode des Selective Laser Sintering, das Versintern von Kunststoffpulvern durch oberflächliches Aufschmelzen und Zusammenbacken der Teilchen, soll hier nicht weiter eingegangen werden, da die damit hergestellten Objekte für das Sandgußverfahren nicht direkt, d.h. nicht als verlorene Formen und Kerne, anwendbar sind. Ebenso wird nicht auf die bekannte Verarbeitung von 45 de Wachspulvern eingegangen, da die damit hergestellten einzelner Schichten des zu bildenden Objekts aus pul-Objekte ausschließlich für den Einsatz als verlorene verformigem verfestigbarem Material durch Einwirkung (Positive) im Feingußverfahrem geeignet sind (Positive) 25.076:869; 5:132:143: 5:017:753; 4:863:538; Weltpa: 25.076:869; 5:132:143: 5:076:869; 5:132:143: 5:076:869; 5:132:143: 5:076:869; 5:132:143: 5:076:869; 5:132:143: 5:076:869; 5:132:143: 5:076:869; 5:132:143: 5:076:869; 5:076; 5:076 Erzeugung von dreidimensionalen Objekten durch 50 tent-Anmeldung PCT/US87/02635 Laser Sintering von Metall- oder Keramikpulver ist anat Publ. No. WO88/02677). ്ക് 🕾 ്യം rbekannt ആം പ്രധാരമായിരുന്നത്. 🖂 വര്ഷ് നിയായില് 🗀 വര്ഷ് നിയായിന്ന് 🔞 🗀 വര്ഷ് വര് [0005] Die beim Verfahren des Selective Laser Sin- die metallischen Teilchen mit polymeren Bindem, wie zu der Natur, aus zwei Komponenten A und B bestehend, und 55% (Fig.1), so daß die vorübergehende Bindung zur Erreidie Bindung zwischen den Partikeln wird durch kerami- chung der Grünfestigkeit der Objekte über diesen poly-

Laser Sintering-Maschine nur zu einer Verfestigung durch oberflächliches Aufschmelzen des Polymers, Infiltration der Metall-/Keramik-Teilchen und nachfolgendes Verkleben der Partikel bei Abkühlung (Fig.4). Eine chemische Reaktion findet dabei nicht statt. Außerhalb der Selective Laser Sintering-Maschine wird danach durch eine Wärmebehandlung der Polymerbinder ausgetrieben, wobei die Metallteilchen bei wesentlich höheren Temperaturen miteinander versintern (Fig.5). Danach kann der noch immer poröse Körper mit einem niedrigschmelzenden Sekundärmetall D infiltriert werden, um die endgültige Dichte und Festigkeit herzustellen Fig.6). Über das gleiche Verfahrensprinzip wird auch bei keramischen Pulvern berichtet.

(Solid Freeforn Fabrication Syposium Procee-[0011] dings. University of Texas at Austin, s.o.)

Daneben sind noch Bindungen über intermetallische Verbindungen beschrieben (ebenda), zu deren Herstellung es jedoch stärkerer Laser und damit einer höheren eingebrachten Leistung bedarf. Die Verwendung derartig hergestellter metallischer und keramischer Teile als verlorene Formen und Kerne im Sandgußverfahren ist nicht möglich.

[0013] Weiterhin ist bekannt, daß keramische Formen für das Feingußverfahren auch durch die selektive Verfestigung von keramischen Pulvern mittels aus einer beweglichen Düse ausgedrückten silikatischen Binders im sogenannten Direct Shell Production Casting hergestellt werden können (modern casting March 1993, S.55 u.Aug.1993,S.30/31, Plastics World Febr.1993,S.23). Hierbei handelt es sich um eine chemische Reaktion mit dem Ergebnis einer keramischen Bindung, die dadurch selektiv zustande kommt, daß nur an den gewünschten Stellen die Binderkomponente B der flächig aufgetragenen Basiskomponente A zugefügt wird. Auf diese Art und Weise können ebenfalls keine verlorenen Kerne und Formen für das Sandgußverfahren gefertigt werden.

[0014] Es ist weiterhin bekannt, daß schmelzbare Partikel verwendet werden können, die in Analogie zum Prozeß des Selective Laser Sintering lagenweise aufgetragen und in jeder Lage entsprechend der Kontur des zu bauenden Teiles von einem Laser aufgeschmolzen werden werden und durch Sintern das zu bauende Sand proder ್ರಾರ್ಟ್ ಕ್ಲ್ಯಾಸ್ Fall muß der Laser über eine genügende Leistung ver- ು . Formen und Kerne beim Sandgußverfahren von Metallen Verwendung finden können. -(US-Patent No.4.247.508) 1

> [0015] Es ist nicht bekannt, daß gießereitaugliche ver-Materialien mittels generativer Fertigungsverfahren den können. Damit sind alle derart ohne Urformwerk

zeuge hergestellten Formen und Kerne in ihrer gießereitechnischen Anwendung bisher auf das Feingußverfahren beschränkt, und für das weit verbreitete Sandgußverfahren steht kein schnelles Formverfahren zur Verfügung, das ohne Urformwerkzeuge (Modelle und Kernkästen) arbeitet.

Es ist bekannt, daß warm- und heißhärtende [0016] Formstoffe zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie verwendet werden können, wobei die hergestellten Kerne und Formen mit nahezu allen bekannten Gußwerkstoffen abgegossen werden können. Diese Formstoffe bestehen aus einem Formgrundstoff nach Anspruch 1,2 und ggf.15, aus einem Binder nach Anspruch 4 und ggf. Zusätzen nach Anspruch 19. Diese Formstoffe können jedoch bisher nur unter Verwendung von Urformwerkzeugen wie Modelleinrichtungen und Kernkästen, die ganzheitlich aus Metall bestehen müssen, verarbeitet werden (Flemming/Tilch: Formstoffe und Formverfahren, Dt. Verl. f. Grundstoffind. Leipzig/Stuttgart, 1. Aufl. 1993, S.333-367, s.a. S.105 ff.). [0017] Von Ausnahmen mit rückläufiger Einsatztendenz abgesehen (Kernbackverfahren, a.a.O., S.333-338), handelt es sich dabei um Verfahren mit chemisch aushärtenden Bindersystemen, wobei die chemische Härtungsreaktion durch Wärmezufuhr von außen eingeleitet und vorangetrieben wird. Der Formgrundstoff A, der an der Härtungsreaktion nicht teilnimmt und sich chemisch inert verhält, kann dabei mit dem chemisch reagierenden Binder B gemischt (Fig.1) oder unhüllt (Fig.2) sein. Als Formgrundstoff sind alle dafür in der Gie-[0018]

Berei verwendeten Materialien geeignet, also Quarzsand (mineralisch als Tiefguarz, Hochquarz, Cristobalit oder Tridymit oder auch als amorpher Quarz), Zirkon-, Olivin, Chromit- oder Kohlenstoff-(Carbon-)Sand, Schamotte oder Korund. Der Formgrundstoff kann dabei pulverförmig, körnig oder granuliert sein und kann aus runden, unregelmäßig geformten oder eckigen, splittrigen Partikeln bestehen; desweiteren kann er neu sein oder auch durch Regeneration oder einfache Wiederverwendung aus bereits gebrauchtem Formmaterial gewonnen werden. Er kann eine sehr enge oder auch eine weite Korngrößenverteilung aufweisen, d.h. in seiner Korncharakteristik einem synthetischen Ein-Korn-. Teil ergeben. Die schmelzbaren Teilchen können dabei - 45 - Sand oder einem Gemisch verschiedener Korngrößenger 🚧 一般のwief etwarin natürlichen Lagerstätten, vörliegend, rents (新年) ാത്ത്യ 🚈 പ്രത്യായ 🗝 or schmelzbaren.Sandteilchen selbst bestehen. In letztem 🕟 വളാട്ടോഴ് chenz Mischungen verschiedener der orga Substan ജെൽവാണ് at zen zu einem Formgrundstoff sind möglich (の語句名 *** 海島下の第 ് ഗര് ചുത്ത രമീയ്യനെ um Sandrzu schmelzen. Es ist nicht bekannt ്രൂക്ക് [0019] 🐇 Als Binder werden für die warm-tund heißhär ഉത്ത്യ 🖟 daß die derartig hergestellten Objekte als verlorene 🗀 50 🖯 tenden Verfahren verschiedene organische Binder ver wendet. Zum Einsatz kommen Phenolharze: (Novolake oder Resole), Furanharze, Harnstoffharze, Aminoharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Furfurylalkohol-Harnstoff-Formaldehydharze, phenolmodifizierte: Furanlörene Formen und Kerne aus anderen als keramischen ...55 ...harze, Phenol-Formaldehydharze oder Furfurylalkohol-Phenol-Formaldehydharze. Eine Aushärtung durch :: :: ohne die Verwendung von Urmodellen hergestellt wer- Wärmezufuhr ist auch möglich für Formstoffsysteme mit Epoxidharz- und Acrylharz-Bindern; diese werden

jedoch aus Produktivitätsgründen z.Zt. im wesentlichen mittels Gashärtung (Schwefeldioxid) verarbeitet. Die Auswahl des Binders ist dabei von den Spezifika des Gußwerkstoffs und des Gußteils sowie von den Qualitäts-, Prozeß-, Preis- und Produktivitätsanforderungen. 5 abhängig. In Abhängigkeit von diesen Anforderungen können ie nach Anwendungsfall auch noch einer oder mehrere Zusätze nach Patentanspruch 19 notwendig sein. Je nach Verarbeitungsverfahren und zur Verfügung stehender Anlagentechnik sowie in Abhängigkeit vom Einsatzzweck kann der Binder vor dem Umhüllungs- oder Mischvorgang flüssig, fest, granuliert oder pulverförmig vorliegen und modifiziert und/oder gelöst

[0020] Die Aushärtung und damit Verfestigung der aus Formgrundstoff und Bindersystem bestehenden Formstoffe erfolgt durch chemische Reaktion des Bindersystems, an der der Formgrundstoff (mit einem Anteil von etwa 85-99 Masse-% vom gesamten Formstoff) nicht teilnimmt. Zugrundeliegende Aushärtereaktion ist die Polykondensation der schon unterschiedlich stark vorkondensierten Harze durch Wärmezufuhr von außen, wobei sich räumlich stark vernetzte Makromoleküle bilden, die unter Einschluß der Formgrundstoff-Komponente A den Zusammenhalt in dem nun verfestigten Formstoff ergeben. Diese Polykondensationsreaktion ist irreversibel. und die entstandene Binderkomponente E (Fig.7) hat chemisch andere Charakteristika als in ihrer Ausgangsform B (Fig.1 und Fig.2), während die Formgrundstoff-Komponente A nicht an der Reaktion beteiligt war und unverändert vorlieat.

[0021] Eines der bekanntesten heißhärtenden Formverfahren für den Gießereieinsatz ist das Maskenformverfahren nach Croning, beschrieben in Meyers Lexikon Technik und exakte Naturwissenschaften, Bd. 2, Bibliographisches Institut Ag, Mannheim 1970, Seite 1150 ff, das zur Fertigung von Formen und Kernen dient, wobei harzumhüllte, trockene und rieselfähige Formstoffe auf bzw. in einem aufgeheizten Urformwerkzeug ausgehärtet werden.

Bei diesem Verfahren werden mit Hilfe von [0022] Modelleinrichtungen schalenförmige Formen von etwa einheitlicher: Dicke, sogenannte Masken, gefertigt, und ್ ಚಿತ್ರ ರಚಿಸಿದ je zwei Masken werden zur Gießform zusammengefügt: 45 des Aufbaus für präzise zu fertigende Gußteile des Aufbaus für präzise zu fertigende Gußteile auf einer aus Metall gefertigten sog. Modellplatte befer an and nicht ausreicht. para de de la construktive de la Formstoff (bestehend aus Formgrundstoff, der mit dem 50 bzw. Kernlager zur Festlegung der Position jedes Bindersystem umhullt ist) wird auf die Modellplatte auf- Kernes stellt einen zusätzlichen Aufwand dar 中 の 1988年 in geschüttet: Nachdem unter der Einwirkung der von der 4 milde 28 mal tige 10 milde 10 milde 19 mi Modellplatte abgegebenen und in die Formstoffschüt- [0026] Die beim Maskenformverfahren ablaufende tung eingeleiteten Wärme im Formstoff bis zu einer sche Aushärtereaktion (Polykondensation) angelaufen und bis zu einem bestimmten-Vernetzungsgrad fortge- tigen Grundprinzip auftreten.

schritten ist, wird der überschüssige Formstoff abgekippt und die verbliebene Formstoffschicht (die Maske) unter zusätzlicher Wärmezufuhr über die Rückseite (z.B. mittels Gasbrenner) fertig ausgehärtet, wonach die Maskenformhälfte von der Modelleinrichtung abgenommen wird. Nach dem gleichen Prinzip können (hohle) Maskenkerne gefertigt werden, wobei der Wärmeeintrag über die Außenkontur vom Kennkasten erfolgt und der innen unausgehärtet verbliebene Formstoff ausgeschüttet wird. Die beiden Maskenformhälften sowie ggf. zusätzliche Kerne werden anschlie-Bend zu der Gußform zusammengefügt, evtl. verkiebt, verklammert und/oder hinterfüllt und sind bereit zum Abguß. Während des Gießvorgangs verbrennt das Kunstharz und der Sand kann anschließend vom Gußteil leicht entfernt werden.

Ein weiteres bekanntes Sandgußverfahren ist das Kastenformverfahren, beschrieben in der oben genannten Referenz.

Die Formen für komplizierte Sandgußteile [0024] bestehen in der Regel aus zwei Maskenformhälften oder mehrteiligen Formkästen mit einem oder mehreren eingelegten Kernen. Jeder dieser Bestandteile der Form muß so einfach aufgebaut sein, daß er nach seiner Herstellung aus seinem Kernkasten ausgeformt (entnommen) bzw. von seiner Modellplatte abgehoben werden kann. Durch diesen Zwang zur Vereinfachung steigt die Anzahl der notwendigen Kerne. Für komplizierte Gußteile, wie beispielsweise Zylinderköpfe im Motorenbau, sind zwischen fünf und zwanzig Einzelkerne erforderlich, die entweder einzeln in die beiden Formkästen eingelegt werden oder vorher zu einem Kempaket zusammengesetzt werden.

Das bekannte Verfahren weist die folgenden [0025] Nachteile auf:

- 1. Für jeden Kern muß ein mindestens zweiteiliger Kernkasten hergestellt werden, was speziell im Prototypenstadium äußerst zeit- und arbeitsaufwendig ist. Für die Maskenformen wird eine beheizbare Modellplatte benötigt.
- 2. Jede Fügestelle zwischen den Kemen bzw. zwischen der Maskenform und dem Kern ist mit Toleranzen behaftet, so daß die Gesamtgenauigkeit

chemische Reaktion soll beispielhaft für die Gruppe der 🤝 🥕 🤭 bestimmten Tiefe, die proportional der zur Wärmelei- 55 warm- und heißhärtenden Formstoffe näher erläutert tung verfügbaren Zeit ist, die oben beschriebene chemi- werden; bei anderen Bindersystemen konnen Variationen zu dem im folgenden beschriebenen, allgemeingül

Als Binder für Maskenformstoffe werden Phenolharze verwendet, die meist vom Novolak-Typ sind. Sie besitzen bereits einen hohen Anteil vernetzter Moleküle: der bei Harzherstellung und Umhüllung des Formarundstoffs mit dem -Harz begonnene Vernetzungsvorgang wurde vorzeitig abgebrochen. Dem Formstoff wurde bei der Umhüllung Hexamethylentetramin zugemischt, das Träger von Formaldehyd ist und dieses unter Wärmeeinwirkung freisetzt. Durch dieses Formaldehyd vollzieht sich unter der Einwirkung von Wärme die weitere Aushärtung und Vernetzung des Harzes. Dabei geht des Harz aus dem ursprünglichen A-Resol-Zustand (schmelzbar) über den B-Resitol-Zustand (plastisch) irreversibel in den C-Resit-Zustand (gehärtet, nicht schmelz-bar) über, wobei dieser letzte Zustand nicht vollständig erreicht wird. Etwa 10 bis 15 % des Harzbinders verbleiben in den Zuständen A-Resol und B-Resitol und geben dem Formteil eine gewisse Rest-Plastizität, was die problemlose gießereitechnische Verarbeitung des Formteils gestattet (z.B. ist ein Richten sofort nach der Entnahme aus dem Urformwerkzeug noch möglich). Jedoch ist die Reaktion weit genug fortgeschritten, um den irreversiblen, gehärteten Zustand und die damit verbundene hohe Festigkeit größtenteils zu erreichen. Eine Wärmebehandlung ist in der Regel nicht mehr erforderlich. Wird sie dennoch durchgeführt (für wenige Minuten bei Temperaturen zwischen 150 und 250 Grad Celsius), um z.B. noch die letzten Reste an gasförmigen Reaktionsprodukten und Wasserdampf aus den Formteilen zu entfernen und dadurch bei empfindlichen Gußteilen Gasfehler zu vermeiden, so führt diese Wärmeeinwirkung nicht zur Lösung einer reversiblen Klebeverbindung zwischen den Formstoffpartikeln und damit zur Zerstörung des Formteils, sondern erhöht die Festigkeit durch vollständigere Aushärtung im irreversiblen C-Resit-Zustand.

[0028] Die für die Aushärtung der hier relevanten Formstoffbinder notwendige Wärmeenergie wird dabei über das auf ca. 200-400 Grad Celsius (je nach Bindertyp und Geometrie des Formteils) aufgeheizte Urformwerkzeug (Modell, falls eine Außenform hergestellt wird; Kernkasten, falls ein Kern hergestellt wird) in den Formstoff eingebracht. Dieser Wärmeeintrag erfolgt über Wärmeleitung von außen in die Tiefe des Form-----Wärmeleitung ein zeitaufwendiger:Vorgang; was einer-Urformwerkzeug nötig, um die Wärme in das Volumen des Formteils hineinleiten zu können; in dieser Zeit darf die außere Schale des Formteils, die dem warmeabge-Formstoffeigenschaften und Verfahrensparameter ein-

schließt. Bedingt durch die o.g. Temperaturen des Urformwerkzeugs und dessen Aufheizung z.B. mittels direkter Gasflamme kommen hierfür nur ganz aus Metall (meist höherfesten Stählen) gefertigte Werkzeuge in Frage.

[0029] Wegen der mit warm und heiß aushärtenden Formstoffen zu erzielenden guten Gußteileigenschaften, wie hohe Maßgenauigkeit und Qualitätskonstanz sowie gute Oberflächenqualität, sind diese Formstoffe unter den Verfahren zur Form- und Kernherstellung für anspruchsvolle, hochqualitative Gußteile weit verbreitet, insbesondere bei der Fertigung von Gußteilen für die Automobilindustrie, den Fahrzeugbau, die Hydraulikindustrie und den Maschinenbau. Das betrifft sowohl Aluminium und Gußeisenlegierungen wie auch den Stahlguß. Jedoch haben alle mit diesen Formstoffen arbeitenden Gießereien das Problem, daß ggf. vom Kunden angefragte Einzelteile, Prototypen, Kleinserien, Musterteile etc. nur sehr teuer und mit hohem zeitlichen Aufwand zu fertigen sind, da in jeden einzelnen Fall ein komplett aus Metall bestehendes Urformwerkzeug (Modell und/oder Kernkasten) gefertigt werden muß. Wegen der heißen Verarbeitung dieser Formstoffe entfallen billige Methoden des Modellbaus (Holz- oder Epiloxmodell), und eine Herstellung der Musterteile in anderen Formstoffen mit billigen Modelleinrichtungen würde keinen Vergleich zwischen diesen Musterteilen und der späteren Großserie in heißhärtenden Formstoffen in Bezug auf die Qualitätsparameter der gefertigten Gußteile mehr gestatten. Die mit den Vollmetall-Werkzeugen verbundenen Kosten und Vorbereitungszeiten stellen somit eine starke Benachteiligung der Gießereien, die mit warm und heiß härtenden Formstoffen arbeiten, gegenüber anderen Formverfahren beim Wettbewerber dar; desweiteren verursachen sie auch innerhalb der Gießerei selbst hohe Kosten und Zeitverluste in der Phase der technologischen Vorbereitung der Serienfertigung, wenn mehrere Probeabgüsse mit veränderten Geometrien des Gieß- und Speisesystems 40 oder der Abmessungen des Gußteils notwendig sind.

Die vorstehend beschriebenen, bekannten Methoden der schnellen Form- und Kernfertigung für das Feingußverfahren auch in Sandgießereien anzuwenden, ist aus technologischen Gründen nicht zielfüh- . stoffs hinein. Wegen der relativ schlechten Warmeleitfa- 45 - rend. Es handelt sich bei Gußteilen, die für das aufge 🗸‰ 🖟 higkeit - der ameisten - Formgrundstoffe 🤄 ist 🤊 diese 🗔 🚟 Sändgüßverfahren (gleichgültig in welchem Gußwerk- 🕬 🚎 stoff)::konzipiertasind:aum võlligaandersartige.Gußteile:a. 1998 😁 👉 🔅 seits die Produktivität des Verfahrens und andererseits 🚉 🚧 hinsichtlich ihrer Größe; Masse; Geometrie; Komplexität 🐗 🕬 メントル・ファイ die zweckmäßige Einstellung der Formstoffeigenschaf- 💎 🦠 (Innenkonturen + und - damit + Kernarbeit), + geforderten 🛷 🐇 🐃 - 🚈 ten beeinflußt: So ist eine bestimmte Verweilzeit in dem – 50 – Maßgenauigkeit; Oberflächenqualität und des Preises. Die im Feingußverfahren gefertigten Musterteile/Prototypen hätten keinerlei Beziehung zu der später im Sandguß vorgesehenen Serienfertigung und dienen benden Kernkasten direkt benachbart und deshalb der ----- damit weder dem Kunden (für Erprobung von Musterstärksten Wärmeeinwirkung ausgesetzt ist, nicht ver- 55 motoren etc.) noch der Gießerei (zur technologischen brennen. Die Reaktivität des Formstoffs ist entspre-Vorbereitung der späteren Serienfertigung). Durch schend einzustellen, was immer einen Kompromiß der spätere Methoden des Rapid Prototyping, wie z.B. Ste-Vorbereitung der späteren Serienfertigung). Durch reolithographie, Selective Laser Sintering von Kunst-

45 ...

Manufacturing

Laminated Object stoffen, beschichtetem Papier, hergestellte Modelle sind unter den Bedingungen warm und heiß aushärtender Formverfahren wegen ihrer geringen Temperaturbeständigkeit und schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht einsetzbar. 5 Weitere Alternativen ohne den konventionellen Modellbau existieren nicht. Aus diesen Gründen werden in den in Frage kommenden Gießereien alle Vorserienversuche, Musterfertigungen etc. mit den der späteren Serientsprechenden Metalimodellen enfertigung unternommen, und die Nachteile bei Kosten (von mehreren Tausend DM für einen einfachen Kernkasten bis z.B. DM 100.000,- für das Werkzeug für die Fertigung von Kurbelwellen) und Erstellungszeit des Urformwerkzeugs (ca. 3 Wochen für einen einfachen Kernkasten bis ca.12-16 Wochen für komplexe Werkzeuge z.B. für ein Zylinderkurbelgehäuse) müssen in Kauf genommen werden. In Anbetracht immer kürzerer Modellzyklen und Entwicklungszeiten verschlechtert dies insbesondere auch die Wettbewerbssituation des Fertigungsverfahrens Gießen gegenüber konkurrierenden Verfahren. [0031] Die hiermit beanspruchte Erfindung stellt sich somit das Ziel, für Gießereien, die im Sandgußverfahren mit warm und heiß aushärtenden Formstoffen arbeiten, ein technologisch der Serienfertigung entsprechendes, jedoch ohne teuren und zeitaufwendigen Modelibau, d.h. ohne Urformwerkzeuge, arbeitendes Formverfahren zur Herstellung von Sandformen und kernen für das Abgießen von Einzelstücken, Prototypen und Musterteilen sowie für technologische Entwicklungsarbeiten in der Gießerei selbst zur Verfügung zu stellen. Gleichzeitig wird damit das Sortimentsprofil dieser Gießereien von der Fertigung in mittleren, großen bis sehr großen Serien, wie derzeit üblich, in den Losgrößenbereich der Einzelstück- und Kleinserienfertigung erweitert, und zusätzliche Marktsegmente für diese qualitativ hochwertigen Gußteile können erschlossen werden. Für die Phase der Produktentwicklung, Erprobung, konstruktiven Veränderung und Weiterentwicklung in den Industriezweigen, die derartige Gußteile einsetzen (z.B. Automobilindustrie), bedeutet diese Möglichkeit eine drastische Beschleunigung ihres Entwicklungsprozesses.

[0032] Es ist Aufgabe der Erfindung, geeignet miteinander zu kombinierende Entwicklungen unter 1. den The second of the second prototyping und 2, den bekannten und in the second of the sec and the state of the state of the second sec 。 (2016年) アール Swund ein Verfahren zum Herstellen von Gußformen aus アール Prozesses anach Infiltration des Sin (1916年) 2017年 (1916年) 1月1日 (1917年) 1月1 warmhartenden Formstoffen anzugeben, bei dem eine -50 terverbundes mit niedrigschmelzendem Metall: beliebig komplizierte Gußform schnell-und kostengunstig hergestellt werden kann.

nach Patentanspruch 1. Weiterbildungen der Erfindung versible chemische Reaktion die Harzbinder-Kom-

, reprédant la

والوالي والمعليمين والما

[0034] Das Verfahren hat den Vorteil, daß beliebig und sich die Formgrundstoff-Komponente A daran komplizierte Gußformen ohne vorherige Anfertigung nicht beteiligt A und B sind gießereiübliche Matevon Modellteilen und ohne vorherige Anfertigung von rialien und E bzw. der gesamte Verbund ist somit

Kernformen hergestellt werden können. Das Verfahren eignet sich besonders gut für Anwendungen, bei denen in kurzer Zeit kleine Stückzahlen von komplexen Bauteilen benötigt werden, wie beispielsweise im Prototypenbau der Motorenentwicklung. Der Kernformen- und Modellplattenbau mit Werkzeugkonstruktion, das Zusammensetzen der Kerne und der Arbeitsaufwand für das Aufteilen des Gesamtkerns in konventionell herstellbare Einzelkerne entfallen vollständig. Insgesamt ergibt sich eine erhebliche Zeitersparnis bei gleichzeitig erhöhter Genauigkeit der Gesamtform.

[0035] Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Figuren.

[0036] Von den Figuren zeigen:

Fig. 1 und Fig. 2 zeigen das Formstoffsystem aus Formgrundstoff A nach Patentansprüchen 2 und 15. gemischt (Fig.1) bzw. umhüllt (Fig.2) mit dem Bindersystem nach Patentansprüchen 4 und 19.

Fig.3 zeigt den Verbund, der entsteht, wenn Systeme nach Fig.1 oder Fig.2 mittels Selective Laser Sintering und nachfolgendem Brennprozeß verarbeitet werden und, wie dies aus der Patentliteratur bekannt ist, die Komponente A an der chemischen Reaktion teilnimmt (z.B. Herstellung von keramischen Schalen und Kernen für Feinguß).

Fig.4 zeigt die Vorstufe des Verbundes nach Fig.3, vor dem Brennprozeß. Der Zusammenhalt ist nur durch das Versintern (Aufschmelzen, Infiltration, Abkühlen, Zusammenbacken) der Komponente B ohne chemische Reaktion entstanden. Dieser Verbund kann auch als (nicht als Endprodukt beabnicht beanspruchtes) sichtiates und Zwischenstadium der hier beanspruchten Erfindung entstehen (Binderkomponente B verbleibt im A-Resol oder B-Resitol-Zustand, härtet nicht irreversibel in C-Resit aus).

Fig.5 zeigt den Sinterverbund, der aus Teilchen der Komponente A nach Brennen und Austreiben der Komp.B im Ofen entstanden ist. Zwischenstufe des aus der Literatur bekannten, sog. Sekundaren sossen et

Fig.7 zèigt die Endstufe des erfindungsgemäßen, and der des [0033] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren hier beanspruchten Prozesses, bei dem eine irresind in den Unteransprüchen gegeben. und sich die Formgrundstoff-Komponente A daran

50 -

ein aus der bisherigen konventionellen Verarbeitung dieses Formstoffsystems bekanntes, erwiesen gießereitaugliches Endprodukt.

Figur 8 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, weist eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens einen auf seiner Oberseite offenen Behälter 1 mit einem oberen Rand 1a auf. In dem Behälter 1 befindet sich ein Träger 4 mit einer im wesentlichen ebenen und horizontalen Trägerplatte 5, die parallel zu dem oberen Rand 1a angeordnet ist und mittels einer nicht gezeigten Höheneinstellvorrichtung in vertikaler Richtung auf und ab verschoben und positioniert werden kann.

Über dem Behälter 1 ist eine nicht gezeigte Vorrichtung zum Auftragen einer Schicht eines härtbaren Formstoffes 3 auf die Tragerplatte 5 und zum Glätten der Oberfläche 2 der aufgetragenen Schicht des Formstoffes 3 angeordnet.

[0039] Auf der Trägerplatte 5 ist die zu bildende Gußform 6 angeordnet, wobei diese jeweils aus einer Mehrzahl von Schichten 6a, 6b, 6c, 6d von ausgehärteten Formstoft, die sich jeweils parallel zur Trägerplatte 5 erstrecken, aufgebaut ist.

Oberhalb des Behälters 1 ist eine Bestrah-[0040] lungseinrichtung 7 in Form eines Infrarot-Lasers, angeordnet, die einen gerichteten Lichtstrahl 8 abgibt. Der gerichtete Laserstrahl 8 wird über eine Ablenkeinrichtung 9, beispielsweise einen Drehspiegel, als abgelenkter Strahl 10 auf die Oberfläche 2 des Formstoffes 3 in dem Behälter 1 abgelenkt. Eine Steuerung 11 steuert die Ablenkeinrichtung 9 derart, daß der abgelenkte Strahl 10 auf jede gewünschte Stelle der Oberfläche 2 des Formstoffes 3 in dem Behälter 1 auftrifft. Die Steuerung 11 ist mit einem Computer verbunden, der der Steuerung 11 die entsprechenden Daten zur Verfestigung der Schichten (6a, 6b, 6c, 6d) der Gußform 6 lie-

[0041] Die Verfahrensweise zum Herstellen der Gußform 6 ist dabei wie folgt : zunächst wird die Geometrie des gewünschten Objektes (der Form oder des Kerns) am Computer mittels eines 3D-CAD-Systems aufbereitet: Dabei wird zweckmäßigerweise von der Konstruk-.. tion des zu fertigenden Gußteils ausgegangen, wie sie vielfach bereits in digitalisierter Form vom Kunden bereitgestellt wird.

[0042] - Anschließend werden aus den so erzeugten CAD-Modelldaten durch Invertieren im Computer die Daten der anzufertigenden Gußform 6 erzeugt. Diese durch Invertierung erhaltenen Daten stellen ein Negativ des gewünschten Gußteiles dar. Dabei werden die Hohlraume des späteren Gußteiles, die sogenannten 55 Kerne, bei der Bildung des Negatives mit berücksichtigt und können dann bei der Herstellung der Gußform als integrierte Kerne zusammen mit der Formmaske herge-

stellt werden.

[0043] Im CAD-Modell der zu fertigenden Gußform werden zusätzlich zu den gießtechnologisch erforderlichen Öffnungen weitere Öffnungen im zu bildenden Objekt vorgesehen, um später das Entfernen bzw. Ausschütten des nicht verfestigten Materials zu erleichtern. Diese Öffnungen werden jeweils an den für das Entfernen des Materials am besten geeigneten Stellen vorgesehen.

[0044]Beispielhaft soll hierbei die Fertigung einer Kurbelwelle für einen Verbrennungsmotor (Pkw, Motorrad) betrachtet werden. Auf die Konstruktion des Gußrohteils wird dabei im CAD-System das Schwindmaß entsprechend dem zu verwendenden Gußwerkstoff aufgegeben. Sodann werden die gießtechnologisch erforderlichen Änderungen an der Geometrie eingefügt, z.B. Zugabe von Speisern und des kompletten Anschnittsystems, bis die Geometrie der kompletten Gußteil-Gießsystem-Konfiguration lückenlos beschrieben ist. Soll die zu fertigende Form später mit weiteren vorgefertigten oder fremd bezogenen Teilen (z.B. Grundplatte, keramischer Eingußtrichter, exotherme Speiserkappe, nicht konturierte Außenteile der Form usw.; aber auch evtl. notwendige Kerne, Kühlkokillen usw.) komplettiert werden, sind diese hier auszusparen. Die fertig konstruierte Geometrie wird sodann im CAD-System invertiert, um die Geometrie der zu fertigenden Form bzw. des Kerns (des Negativs des zu fertigenden Gußteils bzw. eines Teils davon, entsprechend der Außen- oder Innenkontur) zu erhalten. Da kein Modell gezogen werden muß, sind Aushebeschrägen überflüssig, wodurch wiederum die zu fertigenden Gußteile endabmessungsnäher werden und spätere Bearbeitungsvorgänge am Gußteil entfallen können. Weiterhin können im Formteil bereits die zur Abführung der beim Gießen durch Formstoffbinder-Zerfall entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte notwendigen Entlüftungskanale konstruktiv vorgesehen werden. In bestimmten Fällen kann die Form auch ungeteilt gefertigt werden, wenn der nicht durch den Laser belichtete und somit nicht ausgehärtete, noch rieselfähige Formstoff die fertige Form durch grössere Öffnungen, die später z.B. durch vorgefertigte Grundplatten oder bezogene Eingußtrichter verschlossen werden, verlassen kann. Dadurch entfallen die Toleranzen und Spiele der Formhälften gegeneinander. und das Gußteil kann in engeren geometrischen Tole ranzen gefertigt werden. Für Kerne, darunter auch sehr komplizierte, die konventionell wegen der geforderten der gefo Ausformbarkeit aus ihrem Werkzeug in vielen zu montierenden Einzelteilen gefertigt werden müssen, wird die einteilige und somit wesentlich genauere Herstellung die Regel sein.

[0045] Diese Geometrie des zu fertigenden Objektes bzw. der Gußform 6 wird sodann am Computer in Schichten zerlegt, deren Dicke der Komgröße des verwendeten Formstoffs angepaßt wird (z.B. doppelte mittlere Korngröße) und an die Sintermaschine überträgen. In diese ist der Formstoff eingefüllt. Der Arbeitsraum kann bis auf eine Temperatur wenige Grad unterhalb der Erweichungstemperatur bzw. des Beginns des Erweichungs-intervalls des Formstoffbinders nach Anspruch 3 und 8 gleichmäßig aufgeheizt sein; jedoch wird i.d.R. auch bereits mit einem auf Raumtemperatur befindlichen Formstoff gearbeitet werden können. Eine entsprechend der eingestellten Schichtdicke aufgebrachte Formstoffschicht wird sodann mit dem Laser über ein bewegliches Spiegelsystem nach Erfordernis der Geometrie des zu der jeweiligen Höhenkoordinate gehörenden Querschnitts durch die Form/den Kern selektiv belichtet, wodurch eine ausreichende Temperatur im bestrahlten Formstoffteilchen erreicht wird und die Binderkomponente (B in Fig.1 u.Fig.2; b in Patentanspruch 1) des Formstoffs aushärtet.

Bei dem Verfahren wird die Trägerplatte 5 [0046] zuerst in dem Behälter 1 so positioniert, daß zwischen der Oberseite der Trägerplatte 5 und der Oberfläche 2 des Formstoffes 3 in dem Behälter 1 ein gerade der vorgesehen Schichtdicke entsprechender Abstand vorliegt. Anschließend wird eine Schicht des Formstoffes 3 auf die Trägerplatte 5 aufgetragen. Die sich über der Trägerplatte 5 befindliche Schicht des Formstoffes 3 wird mittels des von der Bestrahlungseinrichtung 7 erzeugten und über die Ablenkeinrichtung 9 und die Steuereinrichtung 11 gesteuerten Laserstrahles 8, 10 an vorgegebenen, dem der Gußform 6 entsprechenden Stellen bestrahlt, wodurch der Formstoff 3 aushärtet und so eine der Gußform entsprechende feste Schicht 6a bildet. Das Bilden von weiteren Schichten 6b, 6c, 6d erfolgt sukzessive durch Absenken der Trägerplatte 5 um einen der jeweiligen Schichtdicke entsprechenden Betrag, Formstoffauftrag für jede neue Schicht und erneutes Bestrahlen an den der Gußform 6 entsprechenden Stellen. Die Schichten haben eine Dicke von 0.1mm bis 0.2mm. Der nicht vom Laserstrahl getroffene Formsand einer ieweiligen Schicht wird nicht verfestigt und dient zum Stützen der darüberliegenden Schichten. Der nichtverfestigte Formsand ist anschließend wiederverwendbar.

[0047] Beim Belichtungsvorgang ist darauf zu achten, daß eine für den Beginn der chemischen Aushärtereaktion (Polykondensation, s.o.) ausreichende Energie-Formstoffpartie auszuhärtende menge · in die A eingebracht wird; andernfalls werden die Formstoffpar- 345 tikel nur durch oberflächliches Versintern reversibel miteinander verklebt, was zur Zerstörung des Formteils bei. späterer Wärmeeinwirkung (z.B. beideinem externen der many with the Nachhärteprozeß im Ofen, spätestens jedoch beim and Abquß)-durch Aufhebung des Sinterverbundes führt: 50-Derartig-ohne den-eigentlichen chemischen Verfestigungsmechanismus hergestellte Formteile sind gieße- 34 reitechnisch nicht verwendbar.

[0048] - Werden z.B. die oben erläuterten Maskenformstoffe auf Phenolharzbasis in dem hier beschriebenen 55 Verfahren mittels Laser belichtet und zur Reaktion gebracht, kann ders für die irreversible Aushärtung nonge Energieeintrag durch Beobachtung der Farban-

derung des Formstoffs eingeschätzt werden.

[0049] Notwendig ist eine dunkelgelbe bis ocker/hell-braune Färbung des Formstoffs nach dem Belichten. Verbleibt der Formstoff hellgelb, so wurden B-Resitol-und C-Resit-Zustand nicht erreicht, die Partikel sind nur verklebt und der Verbund kann durch Wärmeeinwirkung leicht wieder aufgehoben werden, indem das im A-Resol-Zustand verbliebene Harz wieder aufgeschmolzen wird. Dunkelbraune Farbe mit Umschlagen in Schwarz kennzeichnet einen verbrannten Harzbinder, der ebenfalls keine Bindekraft mehr aufweist. Dunkles Ocker bis mittleres Braun weist auf maximale Festigkeit (vollständige Aushärtung) hin, jedoch können sich diese Teile als zu spröde für die bis zum Abguß der Form notwendigen Handlingprozesse erweisen.

[0050] Durch richtig gewählten Energieeintrag wird somit eine irreversible chemische Reaktion des Binders ausgelöst und eine feste, tragfähige Verbindung zwischen dem jeweils bestrahlten Formstoffteilchen und seinen es berührenden Nachbarn erzeugt. Nach Belichten einer Schicht wird die nächste Formstoffschicht aufgetragen und belichtet usw., bis der Körper vollständig erstellt ist. In nicht belichteten Stellen verbleibt dabei der unausgehärtete Formstoff als Stütze für die nächste aufgebrachte, ggf.auszuhärtende Formstoffschicht, so daß Hinterschneidungen gefertigt werden können.

[0051] Der für die chemische Reaktion der warm bzw. heiß härtenden Gießerei-Formstoffe notwendige Energieeintrag erfolgt dabei im Gegensatz zur bekannten, konventionellen Verarbeitung mittels Urformwerkzeugen nicht durch die gleichzeitige Übertragung der im aufgeheizten Urformwerkzeug gespeicherten Energie an den im Werkzeug befindlichen Formstoff und Verteilung in diesem mittels Wärmeleitung, sondern die zur Aushärtung des jeweils belichteten Formstoffpartikels erforderliche Energie wird durch den gesteuerten Laserstrahl diesem direkt übertragen, absorbiert und zur Auslösung der chemischen Reaktion des Binders verwendet, ohne das Wärmeleitungsprozesse notwendig sind. Durch diesen punktuellen, selektiven Energieeintrag und die exakte Steuerung des Laserstrahls wird es ermöglicht, daß selbst äußerst kompliziert gestaltete Formteile hergestellt werden konnen, ohne daß es dazu eines bereits vorher körperlich vorhandenen Abbildes ihrer Geometrie (als Positiv oder Negativ) in Form eines Anna Anna Modells, Musters o.a. bedarf; Voraussetzungen für die Herstellung der Formteile sind lediglich die computerinterne: Geometriedarstellung als Datensatz und der auch bei Sterne gestaltlose, rieselfähige und nach dem hier beschriebenen Reaktionsmechanismus-chemisch-unter-Warmeeinwirkung aushärtende Formstoff.

[0052] Die fertige Gußform wird nach Abschluß des Bauprozesses aus dem umgebenden lockeren Sandbett entnommen. Der noch unverfestigte Formsand im Inneren der Form wird durch die Eingußöffnung und/oder durch die speziell zum Entfernen des nichtverfestigten Sandes vorgesehenen Öffnungen in der Form 6 abgesaugt, herausgeschüttet oder herausgeblasen.

Beim späteren Gießen fließt Gußwerkstoff in diese Öffnungen, der jedoch nach Erkalten abgeschnitten bzw. entfernt wird.

Die fertige Gußform kann zur Verbesserung [0053] der Oberflächengüte nachbearbeitet werden, beispielsweise durch thermisches Nachhärten. Durch manuelle Nacharbeit und Auftragen von Überzugsschichten kann die Oberflächenqualität der Form/des Kerns verbessert und durch eine thermische Nachbehandlung kann die Festigkeit erhöht werden. Diese Nachbehandlung kann in einem Nachhärten des Formteils mit Heißluft, in einem Ofen (bei etwa 150 bis 250 Grad Celsius für wenige Minuten, je nach Größe) oder mittels Mikrowellen bestehen. Dadurch wird erreicht, daß die irreversible chemische Reaktion, die zum Aushärten des Formstoffs führt, möglichst vollständig ablaufen kann und der Formstoff bis zu der möglichen Endfestigkeit ausgehärtet wird. Für das Beispiel des Phenolharz-Maskenformstoffs bedeutet das, daß die überwiegende Mehrheit des Binders bis in den C-Resit-Zustand ausgehärtet wird und nur die für die Plastizität nötigen Anteile im B-Resitol-Zustand verbleiben.

[0054] Bei besonders dickwandigen Formteilen können Probleme insofern auftreten, daß für eine möglichst vollständige Aushartung (wenn für den Einsatz eine besonders hohe Festigkeit benötigt wird, z.B. im Eisenguß) ein hoher Energieeintrag notwendig ist, der z.B. durch ein mehrfaches Belichten jeder Schicht oder durch einen besonders engen Abstand der Belichtungsspuren erzielt wird. In einem solchen Fall kann der Energieeintrag ausnahmsweise Größenordnungen erreichen, die eine Wärmeleitung im Formstoff in relevanter Größenordnung verursachen, und zwar auch in Partien hinein, die nicht ausgehärtet werden sollen. Durch diese in die Tiefe abgeleitete Wärme wird es dann zu Verfestigungsreaktionen an unerwünschten Stellen und damit zum "Wachsen" des Formteile kommen. Dieser Effekt kann vermieden werden, wenn bei derart gefährdeten Teilen in jeder Schicht die äußere Konturlinie der Schnittfläche besonders stark belichtet wird, so daß entlang dieser Außenkontur der Binder gezielt verbrennt. Auch bei ausreichender Wärmeleitung über diese Kontur hinaus kann es dann nicht zu Anbackungen kommen, da der Binder an der Außenfläche des Formteils seine Bindekraft unwiderbringlich verloren hat.

[0055] Nach den Nachbehandlungsprozessen wie Nachhärten, Schlichten usw. ist die Form/der Kern fertig für die Montage/Komplettierung und den Abguß. Am Beispiel der Kurbelwelle wird die Form zweiteilig gefertigt; in Abhängigkeit von der Größe können auch beide Teile gleichzeitig gefertigt werden, wobei als Trennschicht wenige Millimeter nicht durch den Laser belichteter Formstoff vorzusehen sind. Die Formhälften können auch gekröpft sein, wenn der Versatz der Gegenmassen der Kurbelwelle dies erfordert (z.B. Sechszylindermotor) und enthalten bereits Anschnitt, Querlauf und Einlauf als Teile des Gießsystems. Nach

Fertigstellung werden die Formhälften geschlichtet, mit Speiserkappen versehen, zusammengelegt, verklammert, mit einem aufgeldebten Eingußtrichter versehen. eben aufgestellt, gegen Auseinanderbrechen durch die Hitze des Gießmetalls hinterfüllt, verklammert oder in einen Gießrahmen bzw. Gießkasten eingesetzt, ggf. beschwert und sind fertig zum Abguß. Mit den nach dem hier beschriebenen Verfahren hergestellten Formteilen können auch alle weiteren, hier nicht beschriebenen, beim Gießen in verlorene Formen und/oder mit verlorenen Kernen üblichen und bekannten Techniken der Nachbehandlung der Formteile, der Komplettierung mittels gießereitechnologisch notwendigem Zubehör, des Zusammensetzens (z.B. zu einem Kernpaket), des Einsetzens in Gießkästen, Formaufnahmerahmen usw. und des. Gießens selbst vorgenommen werden, in Analogie zu den Prozessen, die mit konventionell aus warm- und heißhärtenden Formstoffen hergestellten Formen und Kernen üblich sind.

Insbesondere können die derartig hergestellten Formteile als Kerne oder Formen sowie Teile davon im Sandgußverfahren und Niederdruck- und Schwerkraft-Kokillengußverfahren verwendet werden, sind aber darauf nicht beschränkt. Das Vergießen der derart hergestellten Formteile ist mit allen bekannten Gußwerkstoffen üblich. Handelt es sich um Gußwerkstoffe mit niedriger Schmelztemperatur, wie z.B. Aluminium-Silizium-Legierungen, so wird man eine geeignete Modifikation des Phenolharzbinders auswählen, um den Formstoffzerfall nach dem Gießen zu verbessern. wie man das auch bei der konventionellen Herstellung von Formteilen aus Maskenformstoffen tut. Analog wird man bei Stahlgußlegierungen einige der in Patentanspruch 19 genannten Zuschläge bei der Aufbereitung des Formstoffs zugeben (z.B. Magnetit), um Anbrand zu verhindern. Desweiteren wird es in vielen Fällen günstig sein, zur Auslegung des Gieß- und Speisesystems eine Erstarrungssimulationsrechnung vorzunehmen, da es zu den herzustellenden Prototypen-Gußteilen naturgemäß noch sehr wenige gießtechnologische Erfahgeben wird. Die rungswerte Voraussetzungen datentechnischer Art für solche Simulationsrechnungen sind durch die erforderliche 3D-CAD-Konstruktion bereits gegeben. Die hierbei gefundenen Erkenntnisse zur besten Gieß- und Speisetechnik können dann bereits in die Fertigung des ersten Gußteiles einfließen, wodurch wiederum Entwicklungszeit gespart wird. [0057] In Abhängigkeit von der Absolutgröße der Kurbelwellen können 1 bis ca. 3 Stück gleichzeitig in einer Form gefertigt werden. Die Lieferzeit für die ersten Gußteile nach abgeschlossener Konstruktion verkürzt sich an diesem Beispiel von ca. 20 Wochen auf wenige Tage bis ca. 2 Wochen. Sollten sich im Verlauf der Erprobung Konstruktionsänderungen ergeben, was wahrscheinlich ist, so sind diese innerhalb von Stunden im CAD-System zu realisieren und können innerhalb von wenigen Tagen in ein neues Gußteil umgesetzt werde, wodurch sich die Produktentwicklungszeiten dramatisch verkürzen lassen. Ist die Konstruktion ausgereift, wird für Nullserie und Großserienproduktion wie bisher ein konventionelles Urformwerkzeug erstellt, das jedoch nicht mehr geändert und in der Folge mehrerer Änderungen evtl. verworfen werden muß.

100581 Als Formstoff 3 wird ein warmhärtender Formstoff, beispielsweise Formsand bestehend aus Quarzsand mit einem Überzug aus Phenolharz, verwendet. Der bei dem Verfahren ablaufende Prozeß des Verfestigens des Formstoffes 3 beruht auf einem von der Laserstrahlung initiierten chemischen Abbindeprozeß in der Harzhülle auf dem Quarzkorn. Es handelt sich dabei um einen von dem bekannten Sintervorgang grundsätzlich unterschiedlichen Vorgang, der in einer thermisch induzierten irreversiblen chemischen Reaktion des Bindersystems besteht. Bei dem selektiven Aushärten des Formstoffes erfolgt die Verfestigung also nur durch Verfestigung des Harzes. Der Sand, der etwa 90 bis 95% des Formstoffes ausmachen kann, ist an der in dem Verfestigungsprozeß ablaufenden chemischen Reaktion überhaupt nicht beteiligt. Ein Vorteil gegenüber dem in der US 4 247 508 beschriebenen Aufschmelzen von Sand besteht darin, daß eine wesentlich geringere Laserleistung ausreicht und daß Probleme wie Materialschwund und Verzug beim Verfestigen praktisch nicht auftreten bzw. stark reduziert sind. Die in dem Harzmaterial ablaufenden Reaktionen werden durch den Laser nur initiiert und durch die thermische Nachbehandlung zuende gebracht, so daß eine völlige Aushärtung des Harzes die Folge ist. Beim späteren Gießen des Gußteiles verbrennt das Harz und der unversehrt gebliebene Sand kann von dem Gußteil entfernt werden.

[0059] Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, können Hohlräume 20 des späteren Gußteils, die sogenannten Kerne der Gußform 6 bei dem Verfahren gleichzeitig mit der Gußform 6 selbst und integriert mit dieser erzeugt werden. Das herkömmliche Einlegen der Kerne in die Maskenform entfällt damit.

[0060] Das hat den Vorteil einer höheren Genauigkeit gegenüber dem bekannten Verfahren, bei dem beim Einsetzen bzw. Einlegen des Kerns oder der Mehrzahl von Kernen Formsand abgescheuert wird, was zu einer verschlechterten Paßgenauigkeit führt.

[0061] Da die Herstellung einer Mehrzahl von Einzelkernen für einen komplizierten Gesamtkern entfällt,
kann eine beträchtliche Zeitersparnis bei der Herstellung von Prototypen erzielt werden. Beispielsweise
benötigt die Herstellung einer Sandform für einen Prototypen eines Ölpumpengehäuses für einen PKW-mittel
Laser Sintering etwa-30 Stunden während bei dembekannten Sandgußverfahren etwa vier Wochen für
den Bau von Modelleinrichtung und Kernkästen veranschlagt werden müssen.

[0062] Modifikationen des Verfahrens sind denkbar. Beispielsweise können auch zweiteilige Sandformen hergestellt werden, die anschließend wie bei dem herkömmlichen Verfahren zusammengesetzt werden.

Auch ist es möglich, komplizierte Kerne für bereits vorhandene verlorene oder Dauerformen einteilig herzustellen, bei denen bisher nur die Zerlegung in mehrere Einzelkerne und anschließendes Zusammensetzen zu einem Kernpaket möglich war. Die Entfernung des noch unverfestigten Formsandes kann auch durch nachträglich in die Sandform gebohrte Öffnungen erfolgen.

[0063] Als Formstoff ist auch Zirkonsand, Olivinsand, Chromitsand, Schamotte, Korund oder Carbonsand, die jeweils entweder rein oder in beliebigen Verhältnissen mit einem oder mehreren der anderen Stoffe gemischt verwendet werden können und die jeweils mit einem geeigneten Binder versetzt sind, denkbar. Der Binder ist üblicherweise ein warm- oder heißhärtender Harzbinder, der sowohl als Überzug für den Sand als auch in Form von selbständigen Partikeln, die mit dem Sand gemischt sind, verwendet werden kann. Beispiele für geeignete Harze sind neben dem Phenolharz, Furan-, Harnstoff- oder Aminoharze, Novolake oder Resole, Furfurylalkohol-Harn-Harnstoff-Formaldehydharze, stoff-Formaldehydharze, Phenol-modifizierte Furan-Furfurylalkohol-Phenol-Formaldehydharze, Phenol-Formaldehydharz, Acrylharze, acrylmodifizierte Phenolharze oder Polyacrylharze, die jeweils flüssig, fest, granuliert oder pulverförmig vorliegen können. Auch die Verwendung von Epoxidharzen ist denkbar. Bisher sind Epoxidharze in der Gießerei auch im Einsatz, werden aber durch Amin-Begasung ausgehärtet. Bei der thermischen Aushärtung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hätten sie jedoch den Vorteil der sofortigen Aushärtung bis auf Endfestigkeit. Ein Formstoff, bestehend aus einem metalli-

schen oder keramischen Pulver bzw. Granulat, das mit einem der oben genannten Gießereiharze umhüllt oder gemischt ist, ist ebenfalls zur Herstellung von Gußformen bzw. Modellen oder auch Dauerformen denkbar. [0065] Da unterschiedliche Bindermaterialien jeweils auch ein unterschiedliches Absorptionsvermögen für elektromagnetische Strahlung aufweisen, ist es zweckmäßig bei der Nachbehandlung der Gußform ein selektives Nachverfestigen mit unterschiedlichen, dem Absorptionsvermögen des jeweiligen Bindermaterials angepaßten Wellenlängen durchzuführen. Beispielsweise kann die Nachhärtung der Gußformen durch Mikrowellenbestrahlung im Mikrowellenofen erfolgen. Es ist jedoch auch beispielsweise möglich, nacheinan-1900 2000 auch der oder gleichzeitig verschiedene Nachhärtungsver-webbenebeit fahren anzuwenden: beispielsweise UV-Bestrahlung,* Mikrowellenbestrahlung oder Erhitzen dassavija and an elektrick

[0066] Als Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist jede zur Durchführung des Laser Sintering verwendbare Vorrichtung denkbar. Insbesondere ist es nicht erforderlich einen Behälter zur Aufnahme des Formstoffes zu verwenden, der Formstoff kann auch schichtweise direkt auf den Träger aufgebracht werden.

[0067] Zusammenfassend ist zu sagen, daß die hier beanspruchte Erfindung es gestattet, die Entwicklungszeiten in Gießereien, die nach dem Sandgußverfahren

35

45

fertigen, drastisch zu reduzieren. Gleichzeitig wird das Angebot dieser Gießereien auf gegossene Einzelstücke im unteren Gußmassebereich erweitert. Erfindungsgemāß wird das dadurch erreicht, daß gießereiübliche, warm- und heißhärtende Formstoffe punktuell und selektiv mittels Laser zur irreversiblen, chemischen Aushärtung gebracht werden, wobei der Formgrundstoff chemisch inert verbleibt und es möglich wird, komplexe, gießereitaugliche Kerne und Formen ohne die Verwendung von Urformwerkzeugen herzustellen. Als besonderer Vorteil der Erfindung ist festzustellen, daß alle verwendeten Komponenten des Formstoffsystems in den Gießereien seit langem bekannt und bewährt sind. Ihr Verhalten beim Gießen ist bekannt, so daß hier keine zusätzlichen Risiken oder Schwierigkeiten beim Markteintritt zu erwarten sind.

Auf einige weitere Ausführungsformen der 189001 Erfindung soll noch verwiesen werden. So ist es natürlich möglich, auch Partikel aus anderen Materialien als den hier in Anspruch 2 bzw. 4 genannten Formgrundstoffen mit den Bindersystemen nach Patentansprüchen 3,7,8 zu umhüllen oder zu vermischen und wie oben beschrieben mittels Laser zur Aushärtung zu bringen. Das könen z.B. auch Metall- und Keramikteilchen sein, wobei sich die Weiterentwicklung zum bekannten Stand der Technik daraus ergibt, daß die chemisch inert verbleibenden Partikel A (Fig.1 bzw. Fig.2) mittels irreversibler chemischer Reaktion des Bindersystems B (durch Polykondensation) - und nicht durch Versintern und/oder chemische Reaktion mit Beteiligung der Partikel A selbst - zum Verbund aus Partikeln A und irreversibel gehärtetem Binder E entsprechend Fig.7 gebracht werden. Die damit hergestellten Objekte waren beispielsweise für den Gießereieinsatz als Dauermodelle geeignet, aber darauf nicht beschränkt.

[0069] Desweiteren ist es möglich, die hier besproerfindungsgemäßen Formgrundstoffe, Mischung oder umhüllt mit den hier besprochenen erfindungsgemäßen Bindersystemen, flächig mittels einer Maske und nicht punktuell bzw. rasterförmig mit einem Laser zu belichten, wobei der gleiche Härtungsmechanismus ausgelöst wird. Die Maske muß vor dem Belichtungsprozeß mit dem der aktuellen Höhenkoordinate entsprechenden Querschnitt durch das zu bauende Teil präpariert worden sein. Die Energiequelle ist nach Strahlungsintensität und Wellenlänge geeignet auszuwählen. Insbesondere eignet sich diese Ausführungsform der Erfindung für eine Kleinserienfertigung, wenn durch die praparierte Maske nacheinander jeweils dieselbe Formstoffschicht in mehreren in der Maschine vorhandenen Bauräumen belichtet wird, bevor die Maske mit dem nächsten Querschnitt präpariert wird.

Patentansprüche

Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen
 Objektes durch aufeinanderfolgendes Verfestigen
 von Schichten eines partikelförmigen Formstoffes

mittels Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung an dem Querschnitt des Objektes entsprechenden Stellen, dadurch gekennzeichnet, daß

a) der Formstoff aus einem ersten, bei Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung chemisch inerten Material und einem zweiten Material besteht, wobei das zweite Material unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung durch einen in dem Material ablaufenden chemischen Prozeß aushärtbar ist und b) die Einwirkung der elektromagnetischen Strahlung so gesteuert wird, daß in dem zweiten Material der chemische Prozeß zur Aushärtung abläuft und damit der Formstoff verfestigt wird,

und daß daraus verlorene Formen und Kerne für den Gießereieinsatz ohne die Verwendung von Urformwerkzeugen hergestellt werden.

- 2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Material aus Quarzsand, Zirkonsand, Olivinsand, Chromitsand, Schamotte, Korund, Carbonsand, Quarzgut oder einem sonstigen mineralischen Stoff entweder rein oder in jedem beliebigen Verhältnis mit einem oder mehreren der anderen Stoffe gemischt, entweder körnig, granuliert oder vermahlen, besteht.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Material aus Phenol-, Furan-, Harnstoff- oder Aminoharzen, Novolacken oder Resolen. Harnstoff-Formaldehydharzen. Furfurylakohol-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, phenol-modifizierten Furanharzen, Phenoi-Formaldehydharzen, Furfuryiakohol-Phenol-Formaldehydharzen, acrylmodifiziertem Phenolharz oder einem sonstigen thermisch initiierbaren Harz, jeweils flüssig, fest, granuliert oder pulverförmig, besteht und modifiziert und/oder gelöst sein kann.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Formstoff aus Partikeln des ersten Materials; die mit dem zweiten Material umhüllt sind, besteht.

Winter professional terror

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Formstoff aus einer Mischung von Partikeln des ersten Materials mit Partikeln des zweiten Materials besteht.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Material zum Teil oder vollständig aus bereits verwendetem, regeneriertem oder nicht regeneriertem Material nach Ansprüch 2 besteht, wobei anhaftende Stoffe

55

mit dem zweiten Material chemisch reagieren können.

7. Verfahren nach einen der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Segmente, Schalen, 5 Masken oder andere Teile von Formen und Kernen gefertigt und mit nach anderen Verfahren und aus gleichen oder anderen Materialien gefertigten verlorenen oder Dauer-Formen bzw. -Kernen oder Teilen zusammengefügt werden.

 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Formen und/oder Kerne mit einer oder mehreren Teilungen gefertigt werden und anschließend zusammengefügt werden.

 Verfahren nach eine der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Formen und/oder Kerne vor ihrer Verwendung mit 20 Überzugsstoffen versehen werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Formen und/oder Kerne zur Verbesserung ihrer Festigkeit und ihrer 25 Eignung für den Gießereiprozeß thermisch nachbehandelt werden zum vollständigeren Aushärten des zweiten Materials.

30

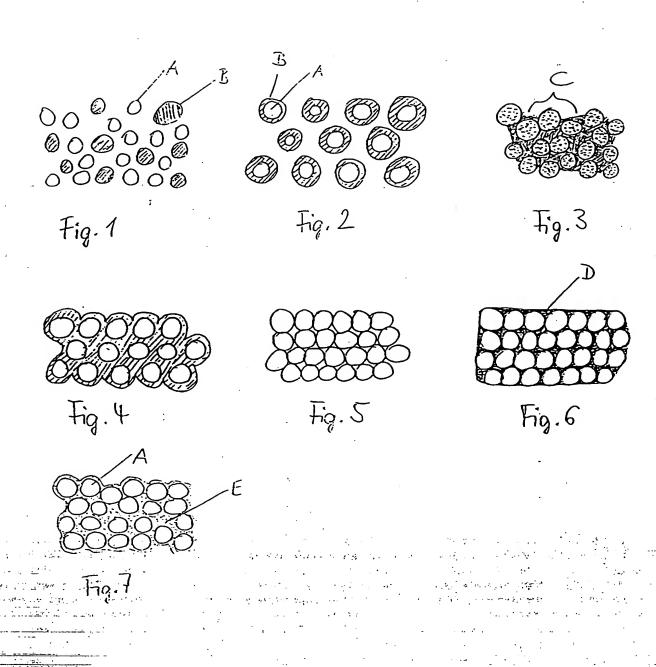
35

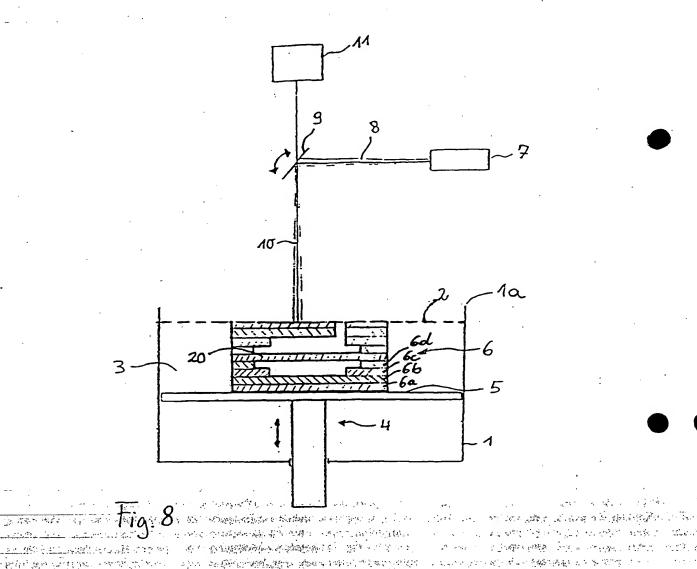
40

a in the second of the second of the second

14 1 14 图据编码工程编码设施设施 11 2 2 2 1

Complete the second second second





The second and the second second second

and a section of the second of the second of the second



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 5839

	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE	Betrifft	KLASSIFIKATION DER
Categorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Anspruch	ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 43 05 201 C (EOS ELECTRO OPTICAL SYST) 7. April 1994 (1994-04-07) * Ansprüche *	1-5	B22C1/00 B22C7/02 B22C9/02
X	US 5 296 062 A (BARLOW JOEL W ET AL) 22. Mārz 1994 (1994-03-22) * Abbildungen 1,2,4,5,9-11D * * Zusammenfassung * * Spalte 6, Zeile 14 - Zeile 66 *	1-5	
X	EP 0 393 676 A (DU PONT) 24. Oktober 1990 (1990-10-24) * Seite 2, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 50 *	1-5	
X	US 4 844 144 A (ANSEL ROBERT E ET AL) 4. Juli 1989 (1989-07-04) * Zusammenfassung * * Ansprüche *	1-5	
X	WO 93 19019 A (UNIV TEXAS) 30. September 1993 (1993-09-30) * Ansprüche; Abbildungen *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) B22C
	:		:
			·
મુદ્દે જાહિ	ing the second s		graphy and a second of
	and the rest of the first section of the contract of the contr		15 4 2 m 1 m 2 m
Sec. 3.	The Magazine and the state of the state of the state of	1 1 1	网络外发生 医脓腺 化二氮
Derv	I orliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		A CONTRACTOR OF THE STATE OF TH
. Q.	Recherchenort	+	-Prûfer
	DEN HAAG 4. November 1999	Ril	oa Vilanova, M
· ;			Theorien oder Grundsätze
. X:vo	E: âlteres Patentok	idedatum veröffing angeführtes C	entlicht worden ist lokument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 11 5839

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-11-1999

	im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
	DE	4305201	С	07-04-1994	WO	9419174	Α	01-09-1994
					EP	0637281	Α	08-02-1995
					JP	7503680	T	20-04-1995
	IIS	5296062	Α	22-03-1994	US	4944817	A	31-07-1990
1		0230002	•••		US	5076869	Α	31-12-1991
1					US	4863538	Α	05-09-1989
1					US	5431967	Α	11-07-1995
1					US	5382308	Α.	17-01-1995
					AT	155381	T	15-08-1997
					. AT	160960	T	15-12-1997
					AU	643700	В	25-11-1993
					AU	6206590		14-03-1991
l					CA	2024592		06-03-1991
					DE	9018138	U	08-02-1996
1					DE	69031061	D	21-08-1997
ı					DE	69031061	T	30-10-1997
1					DE	69031808	D	22-01-1998
					DE	69031808	Ţ	02-04-1998
					EP	0416852	A	13-03-1991
					EP	0714725	A	05-06-1996
-					ES	2104588	Ţ	16-10-1997
-				•	ES	2111408		01-03-1998
1					JP	3183530		09-08-1991
			:		US	5156697		20-10-1992
					US	5147587		15-09-1992
1					US	5182170		26-01-1993
-				·	US	5284695		08-02-1994
-					AT	116179	Ţ	15-01-1995
1					AT	138294		15-06-1996
1			•		AT	138293		15-06-1996
1		-			AU	603412		15-11-1990
					· · · · AU	1046688		06-05-1988
			4 4 34		AU	659289		11-05-1995
	115 7	والمرفض والمالين الجي		的"沙"企物編1.第				13-05-1993
	+ C1.4	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				632195		17-12-1992
	فطرواني	ta a tip 🖫 🕹 🕬	1. 152 173	And the state of the state of the	AU	6834690		14-03=1991
44	· * * *.	. Og 5 3,3 .	1、线点、线车。		BG	47343		15-06-1990
. I	4.°., 32		والمعاشرة والم	فعلينسفها والمراكيم سادي		1284868		18-06-1991
1.4Y	V.*		والداعيد الك		DE	3750931		09-02-1995
		. ·			DE	3750931		11-05-1995
٠					DE	3751818	_	27-06-1996
ž -					DE			26-09-1996
EPO FORM P0461			-,		DE		_	27-06-1996
8				and the second s	DE		-	26-09-1996
<u> </u>					DE	8718128	s- U	01-02-1996
." [:		No. 19 Per Control						

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 11 5839

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentiokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-11-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US	5296062	Α		DE	287657 T	18-08-1994
		•		DK	329888 A	15-08-1988
			•	EP	0287657 A	26-10-1988
				EP	0542729 A	19-05-1993
			•	EP	0538244 A	21-04-1993
			•	FI	882881 A,B	16-06-1988
				HK	194796 A	01-11-1996
			· ·	HK	.205796 A	22-11-1996
EP	0393676	Α	24-10-1990	US	5051334 A	24-09-1991
				AU	622790 B	16-04-1992
				AU	5376390 A	25-10-1990
				CA	2014805 A	21-10-1990
				CN	1048933 A	30-01-1991
	٠,			DE	69021248 D	07-09-1995
				DE	69021248 T	15-02-1996
				JP	2648222 B	27-08-1997
				· JP	3103415 A	30-04-1991
US	4844144	Α	04-07-1989	AU	637578 B	03-06-1993
				ΑU	4051389 A	05-03-1990
				EP	0430992 A	12-06-199
			٠.	JP	4500929 T	20-02-1992
				₩0	9001727 A	22-02-1990
WO	9319019	À	30-09-1993	US	5284695 A	08-02-1994
				AU	3922393 A	21-10-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and the second of the second o

त्रकार 🛫 १८८ अन्तर व्यवस्थित । व्यवस्थात व्यवस्थात स्थानिक स्थानिक विकास । व्यवस्थातिक स्थानिक स्थानिक स्थानिक